

关于求解干酪根热降解 反应动力学参数的数值方法

施政文

李鸿生

(上海计算技术研究所)

(地质矿产部石油地质中心实验室)

关于干酪根热降解反应动力学参数测定的实验模拟方法和机理的探讨,李执等人已有详细论述^[1],这里主要把干酪根热降解反应动力学参数的数值方法的最优化计算,作一介绍和探讨。

不同类型和结构的干酪根所测得的动力学参数是不相同的,在数学上,就是求解带约束的最优化问题。关于构成最优化问题模型是:求解的变量(参数)、目标函数和约束条件。对设计变量的选择、目标函数和约束条件的构成既是整个问题的出发点,也是问题的关键所在。对现有的多数最优化数值方法而言,最优化的解和人们给定的初始点,关系极为密切。因此给出一个恰当的初始点是十分重要的。本文将分四个部分进行讨论:数学模型、选取初值、最优化方法和计算结果及讨论。

一、数学模型

干酪根热降解反应的基本方程简述如下。

$$C_B = \sum_i^{N_0} C_{B_i} = \sum_i^{N_0} C_{k_{o,i}} \left\{ 1 - \exp \left[-A_i \exp^{-E_i/RT} \right] \right\} \quad (1)$$

式中:

t: 时间(秒)

T: 降解反应温度(°K)

R: 气体常数(1.986卡/摩尔·°C)

E_i: 第i种干酪根降解为第i种沥青(或烃)的活化能(卡/摩尔)

C_{k_{o,i}}: 原始干酪根中可降解为第i种沥青的那部分浓度(克/克·有机碳或毫克/克·有机碳)

C_{B_i}: 第i种干酪根降解后生成第i种沥青组份浓度(单位同C_{k_{o,i}})

C_B: 干酪根降解生成的全部沥青浓度(单位同C_{k_{o,i}})

A_i: 第i种干酪根降解为第i种沥青(或烃)的反应的频率因子(单位为1/t)

(1)式即为我们进行计算动力学参数的基本目标函数。设定N₀值(即设定的平行反应个数如N₀=6),并根据实验和有关文献选定一组E_i值后(i=1, 2, ..., N₀下同),通过模拟实验测出M个不同T、t组合的C_B值,那么,求解动力学参数问题,就是找出对应于E_i的一组A_i和C_{k_{o,i}},使之符合模拟实验的结果。

(1)式中, 频率因子 A_i 的变化范围在 10^5-10^{23} 之间, 活化能 E_i 的数值比温度 T 的值大得多(一般 E 值从32500-70000, 温度为525-650°C), 这样(1)式中指数项 $A_i t \cdot \exp(-E_i/RT)$ 在计算中不易控制, 同时也较难于提供一组甚为合理的频率因子 A_i 和浓度因子 $C_{k.o.i}$ 作初始值。因此, 在计算机上直接求解(1)式就有所不便, 需要变换函数的形式, 将(1)式写成

$$f_{o,i} = \sum_{i=1}^{N_o} C_{k.o,i} \left\{ 1 - \exp \left[- \exp \left(\ln A_i + R_{i,j} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

这里 $R_{i,j} = \ln t_j - E_i/RT_j$

$$f_{o,i} = C_{B,j} \quad (j=1, 2, \dots, M)$$

我们知道, 为了使反应发生, 必须具备碰撞和振动提供的最低限度的能量(称之为活化能 E)的分子反应才能进行, 换言之, 必须使具有活化状态的能克服某一能障 E_i 的分子才能使对应的反应发生。由于干酪根热降解反应是一个各种类型键合逐步断链平行的、连续的反应, 而且每一个反应均有一个活化能。在这里, 我们假定了 $E_i (i=1, 2, \dots, 6)$ 有6个活化能级, 并且是逐序定量递增的能级, 即 $E_{i+1} > E_i$, 另外, 在某一个温度下, 如果频率因子没有变化, 当低活化能对应的反应已全部发生完后, 而高活化能对应的反应很可能没有发生, 但是反应又是连续的, 这样所测得的 C_B 值和计算值之间将有很大偏差; 同时, C_B 值随着温度升高而增加(就我们的实验温度范围内), 这样势必要考虑 A 的大小问题。因此, 在进行动力学参数计算时, 必须考虑到频率因子 A 的约束问题。为此, 在已设定活化能各值的情况下, 根据实验模拟的数据, 也对 A 进

行约束。根据反应机理和所得的产物量, 在 $E_{i+1} > E_i$ 下, 可假定:

$$A_{i+1} \geq A_i \quad (3)$$

同时, 所考虑的浓度 $C_{k.o.i}$ 是相对浓度, 那么就假设为 $0 \leq C_{k.o.i} < 1$ (4)

另外, 干酪根热降解反应是比较复杂的, 而且沉积盆地中的地质条件和生油特征更为复杂, 因此在数学模型中还要根据具体情况引入另外一些约束条件。例如干酪根的类型、结构, 生油层的一系列特征、实验模拟时不同温度下所得的 C_B 值及反应速率、某一相应沉积盆地的某一地质带在时间深度变化而得的地化数据等等。为此, 就要对浓度因子及其最大潜量

$$\left(\sum_i C_{k.o,i} \right)$$

控制在一定的约束范围。当然, 这是一个比较困难的问题, 尤其对于不同类型干酪根和同一类型的不同结构的干酪根, 对于浓度因子的约束尤其显得突出。

为了书写方便, 我们令 $N = 2N_o$, 用 X_1, X_2, \dots, X_{N_o} 表示 $C_{k.o.1}, C_{k.o.2}, \dots, C_{k.o.N_o}$, 用 $X_{N_o+1}, X_{N_o+2}, \dots, X_N$ 表示 $\ln A_1, \ln A_2, \dots, \ln A_{N_o}$, 用 $f_{o.1}, f_{o.2}, \dots, f_{o.M}$ 表示 $C_{B.1}, C_{B.2}, \dots, C_{B.M}$ 。另外, 我们把满足(3)、(4)式以及其他约束条件的所有浓度因子 $C_{k.o.i}$ 和频率因子 A , 定义为 N 维欧氏空间中一个子集 $G \subset R^N$

$$G = \left\{ \mathbf{X} \mid \mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_N), \right. \\ \left. \begin{aligned} 0 < X_i < 1 \quad i=1, 2, \dots, N_o, \\ X_{N_o+i} \leq X_{N_o+i+1} \quad i=1, 2, \dots, \\ N_o-1 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

因此, 整个数学模型是在 N 维空间里找出一个 \mathbf{X} , 使

$$\min F(\mathbf{X}) \quad (6)$$

同时满足约束 $\mathbf{X} \in G$ (7)

这里
$$F(x) = \sum_{j=1}^M w_j (f_j - f_{0j})^2 \quad (8)$$

$$f_j = \sum_{i=1}^{N_0} x_i \left\{ 1 - \exp \left[- \exp \left(x_{N_0+i} + R_{ij} \right) \right] \right\}$$

而 w_j 是权因子, $0 \leq w_j \leq 1, \sum w_j = 1$, 权因子 w_j 数值的大小反映了对各个实验数据的重视程度。当然也可以用其大小模拟地下演化过程的种种设想, 具体处理可见 [2]。

二、选取初值

对于多数最优化数值方法而言, 其解对初始值的依赖性十分强, 特别是在多极值的情况下, 所谓求解只不过是找出在初始点附近的一个极值点。至于它是否为全局极小, 在多数情况下不得而知, 尤其在解带约束的最优化问题, 初值的合理程度, 具有举足轻重的地位。因此, 在我们给定初值时一定要从干酪根的类型、热降解反应机理产物量、模拟相应的生油层特征以及地质条件等等都必须预先慎重考虑。当我们采用求总体极值的方法来解决这类问题时, 就使问题的面目大为改观。所谓求极值的方法, 本质上是一个试探性方法, 也就是按某种规则在 G 上产生一个点列 $\{X_i\}$, 同时计算其目标函数值, 得到一个相应的目标函数值点列 $\{y_i\}$, 我们把 $\min\{y_i\}$ 所对应的 X 作为问题的解, 根据产生点列 $\{X_i\}$ 的不同规则, 就出现了不同的数值方法。由于最优点 X 在 G 上的位置事先并不知道, 是通过产生点列 $\{X_i\}$ 估计而得。这样必然要求点列

$\{X_i\}$ 在 G 上既分布均匀, 同时也具有一定的分布密度。在理论上, 格子网点法和蒙特卡洛法 [3] 都能满足这种要求。但在实际上, 当 $N > 2$ 时, 格子网点法毫无意义, 而对求解的精度有较高要求时, 蒙特卡洛法也失去使用价值。其原因是如果要求在 G 中分布均匀的前提下, 为了提高精度, 势必在极值点附近加密投点的同时在整个 G 中也加密了投点, 因而工作量十分浩大。就求总体极值而言, 也不是十分合理的。合理的做法是在 G 中可能出现极值的地方, 提高投点密度, 以求其解。而对其他地方只作试探性投点, 以确定是否有极值点出现, 一旦确定 G 中某一区域无总极值点出现, 就不应在其中投点。因此, 从总体上看, 投点应是不均匀的, 当目标函数在 G 中存在多极值点时, 为了确定在 G 上的整体极小, 每一个极值点应对应一个搜索集, 然后分别在各个搜索集上找出各自的局部极值点, 最后通过比较确定整体极小解。这些搜索集不应相交, 否则两个相交的搜索集所对应的极值点视为同一极值点。因此, 产生初值的计算过程大致如下:

①在 G 上对 X 作随机抽样产生 M_0 个点

$$X_k = A + (B - A) \xi_k$$

$$K = 1, 2, \dots, M_0$$

这里 $A = (a_1, a_2, \dots, a_N)$, $B = (b_1, b_2, \dots, b_N)$, ξ_k 是对角型矩阵的对角线上每一元素相互独立均匀分布在 $(0, 1)$ 上的伪随机数。注意到 (3)、(4), 不难确定 A 、 B 。例如, 对于约束 (3), 有 $a_s = X_{k_s-1}$ 。同时计算其对应的目标函数值 $y_k = F(X_k)$ 。

②在这 M_0 个点 X_k 中, 选取 $T < M_0$ 个点 X_i^0 , 不妨假定是 M_0 中前面 T 个点, 并

同时满足条件 I $y_i^0 \leq y_k$ $i=1, 2, \dots, T$,
 $K=T+1, T+2, \dots, M_0$.
 II $N(X_i^0, D) \cap N(X_j^0, D) = \emptyset$, $i \neq j$ $i, j=1, 2, \dots, T$

这里 $y_i^0 = F(X_i^0)$, \emptyset 表示 N 维空集, $N(X_i^0, D)$ 表示以 X_i^0 为中心, 以向量 D 的分量为边长的 N 维长方体. $N(X_i^0, D)$ 也相仿, D 可以用极小值点间最短距离之半来确定. 这里 $D = \alpha(B-A)/T$, $0 < \alpha < 1$. 自然 D 的选择要保证这些长方体都属于 G .

③在每一个搜索集 $N(X_i^0, D)$ 上, 对 X 作随机抽样, 分别产生 M_1 个点 X_{ij}^0 , 并计算其相应的目标函数 $y_{ij}^0 = F(X_{ij}^0)$, $i=1, 2, \dots, T, j=1, 2, \dots, M_1$, 记 $y_i^* = \min\{y_{ij}^0\}$, 其对应的点记为 X_i^* .

④产生新的搜索集 $N(X_i^0, D)$. 当 $X_i^* \in N(X_i^0, \lambda D)$ 时, $N(X_i^0, D)$ 取成 $N(X_i^*, \lambda D)$, 或 $N(X_i^0, D)$ 取成 $N(X_i^*, D)$, $0 < \lambda < 1$.

⑤排除相交的搜索集. 在新的 T 个搜索集中, 如果 $N(X_i^0, D) \cap N(X_j^0, D) = \emptyset$, $i \neq j$, $i, j=1, 2, \dots, T$. 那么在下次迭代中, $N(X_i^0, D)$ 和 $N(X_j^0, D)$ 均保留, 或保留目标函数较

小的一个所对应的搜索集, 同时 T 减少 1. 这表明局部极值点个数比预期的少.

⑥检查判别条件. 如果 $N(X_i^0, D)$ 的体积 (一般的情况, 考虑搜索集的勒贝格测度) 小于给定的精度, 则以 X_i^0 作为目标函数 $F(X)$ 在 G 上位于 $N(X_i^0, D)$ 部分的一个局部极值点, 用 y_i^0 记其相应的目标值. 并在下一次迭代中, 不再对 $N(X_i^0, D)$ 投点, 否则在下次迭代中仍然要对 $N(X_i^0, D)$ 投点, 以求极值点. 当局部极值点未求完时, 由③继续迭代.

最后, 以 $y = \min\{y_i^0\}$ 作为函数

$F(X)$ 在 G 上的整体极小值, 其对应的点 X 作为问题的解. 多数情况下, T 的大小对求整体极小而言, 没有任何影响, 所影响的仅是局部极值点的个数及位置.

三、最优化方法

对形如 (8) 式函数最优化问题, 已有广泛的讨论, 并有成熟的算法 [4]. 当存在约束时, 这些算法要作适当的改变, 这种改变只需在一维寻查中, 兼顾约束即可. 但是, 当我们考虑到从干酪根热降解为沥青 (或烃) 的过程中, 为了尽可能减少抽取浓度值 C_B 的次数, 这时直接采用现有的算法十分不利. 另外为个减少产生初值的工作量, 只考虑提供一个良好的初值, 作为其他最优化方法的起点, 其可靠程度也并不十分明显. 因此, 我们采用复形法 [5] 作为调优算法, 仅用一个对初值依赖性不十分强的数值方法解决这类问题, 同时, 复形法对电子计算机的精度和容量要求较低. 这对于广泛运用该法求解

动力学参数问题也十分重要。

复形法的基本思想是，从一个初始点出发，在约束集G中建立一个复形。把最优点包括在复形之中，然后在不丢失最优点的条件下，逐步缩小复形体积，直到满足一定精度，得出解来。建立包含最优点的复形和缩小复形的方法，都是用一个目标函数较小的同时满足约束条件的新点取替复形中目标函数较大的点，以构成新的复形。新点的找法，是先在G中计算出除目标函数值最大的一个复形顶点以外的各顶点的重心，然后，在这目标函数最大点的重心对称方向去寻求。具体步骤大致如下：

①构造初始复形，其顶点是

$$\begin{aligned}
 X_k &= X_0 + he_k \\
 X_{N+k} &= X_0 - he_k \\
 K &= 1, 2, \dots, N
 \end{aligned}$$

这里， X_0 是初始点， h 是常数， e_k 是第 K 个单位坐标向量。这样，我们获得了 $2N+1$ 初始复形顶点 $\{X_k\}$ 。假定 $2N+1$ 个点中有 $S \geq 1$ 个点是属于约束集G。初值 X_0 是通过选取初值的过程产生的， $\{X_k\}$ 中至少有一个点是属于G；如果 X_0 是人为给出的，有可能 X_0 不满足约束，可以通过调正 h 的大小，使 $\{X_k\}$ 中一定存在属于G的 S 个点，不妨假定 $\{X_k\}$ 中，前面 S 个点属于G。

②复形顶点可行化。把不属于G的点，变化成属于G的点，叫可行化。由于 $\{X_k\}$ 中，前面 S 个点是属于G，又由于约束(3)构成锥体，约束(4)构成长方体，显然G是凸集。因此这 S 个点的中心

$$X_c = \frac{1}{R} \sum_{i=1}^R X_i \text{ 也属于G。于是，适当}$$

变化P，可行化过程便可由

$$X_{R+1}^* = X_c + P(X_{R+1} - X_c)$$

得到实现， $R = S, S+1, \dots, 2N$ 。我们得到满足约束的 $2N+1$ 个点，仍然记成 $\{X_k\}$ 。然后计算出其对应的目标函数值 $\{y_k\}$ 。

③检验约束条件。令

$$\begin{aligned}
 y_g &= \min_k \{y_k\} \\
 y_b &= \max_k \{y_k\} \\
 y_{Nb} &= \max_{k \neq b} \{y_k\}
 \end{aligned}$$

其对应的点，分别记成 X_g, X_b, X_{Nb} 。称为好点、坏点和次坏点。如果

$|1 - y_g/y_b| \leq \epsilon$ 那么计算结束， X_g 就是问题的解。当然还可以用 $\|X_g - X_b\| \leq \epsilon^*$ 来作为判别的标准。这里 ϵ 和 ϵ^* 是适当的数。

④计算反射点 X_α 。调整 $\{X_k\}$ 所构成的复形，逐步向最优点逼近，首先计算复形顶点的加权重心

$$X_c = \frac{1}{2N} \sum_{i=0}^{2N} W_i X_i$$

加权的目的在于反射方向靠近最优点，其权因子 W_i 可以取成

$$\begin{aligned}
 W_i &= \frac{|y_b - y_i|}{2N \sum_{i=0}^{2N} |y_b - y_i|} \\
 i &= 0, 1, \dots, 2N
 \end{aligned}$$

显然有 $W_i \geq 0, \sum W_i = 1$ 。再作 X_c 关于 X_b 的 α 反射点 $X_\alpha = X_c + \alpha(X_c - X_b)$ 反射因子 α 需作适当的调整，使 X_α 属于G。

由于G是凸集, X_c 必然属于G, 因此, 这种调整是可能的。B_{0.3}建议取 $\alpha=1.3$, 假定 X_α 已经属于G, 则计算其相应的目标函数值为 y_α , 这时, 如果 $y_\alpha < y_g$, 表明沿方向 $X_b X_c$ 选取更好的值是有希望的。因此到⑤进行扩张。如果 $y_\alpha > y_b$, 表明可能反射过渡而到⑥进行压缩。在 $y_g < y_\alpha < y_b$ 时, 用 X_α 代替 X_b , 用 y_α 代替 y_b , 形成新的复形, 到③继续迭代。

⑤扩张。由于沿 $X_b X_c$ 方向有可能选取更好的点, 因此计算扩张点 X_β

$$X_\beta = X_c + \beta (X_\alpha - X_c)$$

适当调整 β , 使 X_β 属于G。然后计算出 X_β 对应的目标函数值 y_β 。如果 $y_\beta < y_\alpha$, 则以 X_β 代替 X_b , 以 y_β 代替 y_b 。形成新的复形后, 回到③继续迭代。否则, 以 X_α 代替 X_b , 以 y_α 代替 y_b , 回到③继续迭代。

⑥压缩。由于沿方向 $X_b X_c$ 反射过渡, 出现 $y_\alpha > y_b$, 因此要向反方向选取压缩点 X_γ

$$X_\gamma = X_c + \gamma (X_b - X_c)$$

和上面一样, 调整 γ , 使 X_γ 属于G。然后

计算出 y_γ 。如果 $y_\gamma < y_{Nb}$, 则以 X_γ 代替 X_b , 以 y_γ 代替 y_b , 回到③继续迭代。如果 $y_\gamma > y_{Nb}$, 表明初始复形过大, 最优点在复形中位置较偏, 不利收缩, 用 X_g 代替 x 。用 $\frac{1}{2} \|X_g - X_b\|$ 代替 h 到①构造新的初始复形, 然后再迭代。或者不用最坏点而用次坏点进行反射搜索。

应用复形法解决带约束的最优化问题, 由于对函数 $F(X)$ 并没有过分的要求, 只要简单连续即可, 因此可以解决更为广泛的一类问题。使用时我们只是适当调整反射因子 α , 扩张因子 β 和压缩因子 γ , 使反射点 X_α 、扩张点 X_β 和压缩点 X_γ 属于G。进一步讨论这些因子的选取, 对加速收敛有重要意义。

四、计算结果及讨论

我们对茂名油页岩的干酪根和苏北东台坳陷下第三系阜宁组(Ef⁴)浅层生油页岩的干酪根进行了热降解模拟实验测定, 并根据数值计算方法对动力学参数进行计算, 结果见表1。

两种干酪根热降解沥青反应动力学参数表

表1

样品 (个数)	Fi(4卡/摩尔)	32.5	40.0	47.5	55.0	62.5	70.0	$\sum_i C_{koi}$ 值	R 值
苏北 (36)	C_{koi} (克/克-有机碳)	0.0455	0.1034	0.0996	0.1809	0.1009	0.0898	0.6201	0.01315
	A_i (秒 ⁻¹)	2.11×10^7	9.57×10^{12}	3.40×10^{14}	2.88×10^{15}	1.17×10^{15}	5.32×10^{10}		
茂名 (26)	C_{koi} (克/克-有机碳)	0.0164	0.0237	0.0381	0.2400	0.1000	0.0800	0.498	0.000618
	A_i (秒 ⁻¹)	9.97×10^7	4.69×10^{12}	3.83×10^{13}	1.3×10^{15}	8.5×10^{15}	9.9×10^{16}		

R为残差平方和。苏北R>茂名R, 主要是 $i >$ 样品个数不同 $i >$ 苏北实验数据值比茂名数值大, 但计算误差完全符合要求范围[1]

从表1得出的结果来看, 二种干酪根的 C_{koi} 的分布不尽相同, 前三个活化能所对应的 C_{koi} ($i=1, 2, 3$)苏北干酪根大大超过茂名干酪根。换句话说, 虽然二种干酪根同属于II型, 但在热降解过程中, 苏北在降解早期便有降解产物, 而茂名却很少。

我们还对苏北干酪根热降解生烃进行动力学参数采用二种初值进行计算, 结果见表2。

从计算得出的动力学参数来求出 C_B 值和实验 C_B 值比较, 是十分吻合的, 如苏北沥青的相关系数为0.989, 苏北烃的相

苏北干酪根热降解烃反应动力学参数表

表 2

		Fi (4卡/摩尔)	35.0	40.0	47.5	55.0	62.5	70.0	$\sum C_{koi}$ 值	R 值
苏 北 烃 (26个)	人工 初值	C_{koi} (克/克-有机碳)	0.0208	0.0224	0.0397	0.1001	0.0704	0.0502	0.3036	4.04×10^{-4}
		A_i (秒 ⁻¹)	1.11×10^8	3.86×10^{12}	2.91×10^{13}	2.39×10^{15}	1.08×10^{16}	9.53×10^{17}		
	机选 初值	C_{koi} (克/克-有机碳)	0.0481	0.0133	0.0041	0.1818	0.1011	0.0052	0.354	0.84×10^{-4}
		A_i (秒 ⁻¹)	7.28×10^8	1.19×10^{13}	8.49×10^{14}	1.28×10^{15}	1.04×10^{16}	2.26×10^{17}		

关系数为0.991 [1]。

还有一点需要指出, 由于实验求得的 C_B 值流程长, 费时间, 实验中增加一些近似相关的点对求解并无帮助, 且在计算上增加运算工作量。因此, 从实验代价和省时考虑, 预先挑选哪些具有特征意义的实

验点, 对解决这类问题十分有利, 在多数情况下, 一个温度 T 只选3—4个时间 t 的浓度 C_B 值就足够了, 而对温度 T 的选取也不必过分密集。

我们对苏北的沥青和烃的实验数据进行特征点选取与全部点计算的比较, 见表3。

全部 C_B 值和特征点 C_B 值计算效果比较表

表 3

苏北沥青	R 值	时间比较	苏北烃	R 值	时间比较
全部34个点	0.00311	特征点运算缩短	全部26个点	0.00036	特征点运算缩
15个特征点	0.00313	时间一半至2/3	12个特征点	0.00037	短时间一半至2/3

从表中看出, 全部点计算结果和用特征点计算得到的结果与实验值之间误差都几乎一样, 但在时间、材料费用等方面的经济效果却很显著, 对以后的实验分析测点提高了速度, 节省大量工作量, 这是很有意义的。

对于生油岩干酪根热降解反应的动力学参数的求解, 尚属初次开展工作, 从应用这种数值方法的计算结果来看, 还是比较满意的。如果在应用方面提出更为符合地质情况的数学模型, 那么可望计算出更为符合实际的结果。另外, 由于都遵守分子动力学理论的缘故, 我们所讨论的方法也可应用于生物化学、高分子化学以及频谱分析中类似于这种求解动力学参数的问题。

(收稿日期 1982年2月8日)

参 考 文 献

- [1] 李执等, 干酪根热降解反应动力学参数测定的研究, 石油实验地质, 1982年第3期
- [2] 施政文, 光学来自动平衡原理及程序, 光测通讯, 1981年第2期
- [3] 张建中, 蒙特卡洛方法, 数学的实践和认识, 1974年第1、2期
- [4] M.A. Walfe, Numerical Methods for Unconstrained Optimization, 1978.
- [5] Box, M.J., 1965, A New Methods of Constrained Optimization and a Comparison with other Methods. Computer. J., No.8.